

Síntesis de los fosfolivinos $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{PO}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) por el método de combustión sólida

Mendoza Ramos Laura Esmeralda, Chávez García María de Lourdes
García Mejía Tania Ariadna

Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química
Avenida Universidad No. 3000, México, D. F. CP 04510.

lauresmr@hotmail.com

Fecha de aceptación: 12 de Agosto de 2015

Fecha de publicación: 23 de Septiembre de 2015

RESUMEN

Los fosfolivinos del tipo $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{PO}_4$ y su serie de composiciones con $0 \leq x \leq 1$, se sintetizaron a través de la síntesis por combustión sólida. La caracterización de cada composición se realizó por difracción de rayos X (DRX), y se determinó que cada composición cristaliza en una estructura de fosfolivino con una disminución en los parámetros a_0 y b_0 con base a la sustitución de Ni^{2+} por Co^{2+} .

Palabras clave: fosfolivinos, $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{PO}_4$, combustión sólida.

ABSTRACT

The phospholivines of type $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{PO}_4$ and series of compositions with $0 \leq x \leq 1$, were synthesized by solid synthesis by combustion. The characterization of each composition was performed by X-ray diffraction (XRD), and found that each composition crystallizes in a structure of phospholivine with a decrease in the parameters a_0 and b_0 based on the substitution of Ni^{2+} by Co^{2+} .

Keyword: phospholivines, $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{PO}_4$, solid combustion.

INTRODUCCIÓN

Los pigmentos cerámicos son compuestos termoestables, con resistencia química, física y ambiental; que se caracterizan, por impartir color en las superficies en donde son incorporados (Corbeil et al., 2008). En los pigmentos, por un lado, el desarrollo de color está en función del cromóforo que se añade en la estructura, como es el caso de los cationes metálicos de la primera serie de transición; y de la coordinación que adopten (Meseguer et al., 2007; Llusar et al., 2015; Llusar et al., 2010). Por otro lado, el aumento de la gama de color en los pigmentos es modificada por la concentración de los cromóforos a través de la sustitución de dos o más iones metálicos en la estructura (El Jazouli et al., 2014).

Los metalofosfatos forman redes tridimensionales, integradas por grupos fosfatos, metales de transición, alcalinos y/o alcalinotérreos, su acomodo en el espacio produce túneles que les permite el intercambio o la sustitución de diferentes iones, tal es el caso de los compuestos con estructura de fosfolivinos (Llusar et al., 2010). Éstos se han estudiado, principalmente, por sus propiedades electroquímicas (Kurzewei y Brandt, 2009; Priya et al., 2013; Huang et al., 2009; Devaraju et al., 2008), mientras que su estudio en el área de los pigmentos es escasa (Corbeil et al., 2002; Casadio et al., 2012).

Los compuestos de fosfolivinos a pesar de ser conocidos como pigmentos desde inicios del siglo XIX (Corbeil et al., 2002), por sus propiedades pigmentantes y decorativas, no han sido desarrollados como tales, dado, que el estudio de estos compuestos se ha centrado en el campo de la electroquímica, de aquí surge el objetivo de esta investigación que es sintetizar pigmentos con estructura de fosfolivino $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{PO}_4$ y el desarrollo de nuevos colores y tonalidades a través de la incorporación de Co^{2+} y Ni^{2+} .

Los fosfolivinos son compuestos del tipo AMPO_4 ($A = \text{Li}^+, \text{Na}^+$; $M = \text{Fe}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}$), los que provienen de la familia de los olivinos; pertenecen al sistema ortorrómbico con grupo espacial $Pnma$; de empaque hexagonal distorsionado, formado por los oxígenos. La estructura de los fosfolivinos es una red tridimensional de poliedros, constituida por cadenas de tetraedros, T (PO_4^{3-}) y octaedros, O (iones A^+ y M^{2+}). En donde las unidades del tipo AO_6 se disponen en zigzag a lo largo de los ejes y y z; los MO_6 en el plano xy, y por los vértices a las unidades (PO_4^{3-}) para formar cadenas de tetraedros figura 1, (Köntje et al., 2014).

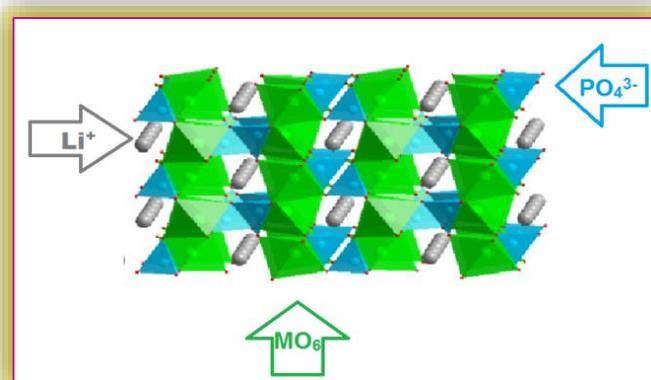


Figura 1. Estructura del fosfolivino LiMPO_4 ($M = \text{Ni}^{2+} \text{ y } \text{Co}^{2+}$), tetraedros de (PO_4^{3-}) en azul y los octaedros MO_6 en verde

Los fosfolivinos de litio con cobalto (LiCoPO_4) y níquel (LiNiPO_4), se han preparado por rutas y condiciones de síntesis diferentes, en el estudio de sus propiedades electroquímicas, Tabla 1. Por reacción de estado sólido en dos etapas, se sintetizaron las composiciones para $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{PO}_4$, con

$X=0, 0.2, 0.5, 0.8, 1.0$, por molienda de NiO, CoO y LiH_2PO_4 , durante 2 h; con posterior calentamiento a 375°C por 20 h; de aquí el polvo se molido para formar pastillas para someterlas a 775°C , por 48 h, y los productos finales se pulverizaron a tamaños de partícula menor a los $45 \mu\text{m}$. Las muestras por DRX mostraron la formación de una solución sólida de tipo fosfolivino, como fase principal, más una secundaria, conformada por $\text{NiO}/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Li}_2\text{PO}_4$, menor al 5% (Wolfenstine y Allen, 2004). La solución sólida de los fosfolivinos de cobalto y níquel se confirmó por medio de la síntesis del compuesto $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4/\text{C}$, con $0 \leq x \leq 1$, en intervalos de 0.2, por síntesis sol-gel de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, LiNO_3 , $\text{NH}_3\text{H}_2\text{PO}_4$, en agua destilada con agitación vigorosa a 40°C por 24 h; el precursor obtenido se calentó a 650°C , por 8 h en una atmósfera ligeramente reductora (Ar-H_2 , 85:15%). Los composites $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4/\text{C}$ interactuaron con agua destilada y el ácido cítrico monohidratado (agente quelante), para producir un precursor gel con tamaño de partícula fino. Esta composición se agitó para formar un líquido y la solución se calentó a 40°C por 24 h con agitación constante para obtener una apariencia homogénea. Después el gel se calentó a 350°C , 3h para remover el agua y descomponer los nitratos, para finalmente el producto se calentó a 650°C , 8 h en una atmósfera ligeramente reductora, para caracterizar por DRX. Sus difractogramas revelaron la formación de la fase pura del olivino y una impureza de Ni_3P (Örneke et al., 2015).

Tabla 1. Métodos de síntesis de los fosfolivinos $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{PO}_4$, ($0 \leq x \leq 1$)

Fosfolivino	Síntesis
LiCoPO_4	Reacción en estado sólido (Amine et al., 2000)
	Solvotermal (Boulineau y Gutel, 2015)
	Sol-gel (Poovinzhi and Selladurai, 2011)
	Hidrotermal (Markevich et al., 2011)
LiNiPO_4	Combustión (Vijayan et al., 2014)
	Reacción en estado sólido (Minakshi et al., 2011)
	Reacción en estado sólido (Goñi et al., 1996)
$\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{PO}_4$	Reacción en estado sólido (Wolfenstine y Allen, 2004)
	Sol-gel (Örneke et al., 2015)

El propósito de este estudio es sintetizar la familia de los fosfolivinos, en fase pura, $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{PO}_4$ ($0 \leq x \leq 1$; intervalo 0.1), por el método de combustión sólida, CS. Este tipo de síntesis es un método rápido y económico con la que se producen fases puras con partículas de tamaño nanométrico (Pereira et al., 2015; Mukasyan et al., 2015). La reacción parte de una disolución de compuestos oxidantes, con un combustible, en este trabajo se utilizan nitratos y urea, respectivamente (Ozutsumi et al., 1995). La reacción es de tipo óxido-reducción, exotérmica, la que aprovecha la temperatura descomposición de la urea a 550°C para la reacción de los sólidos (Baneshi et al., 2014).

METODOLOGÍA

La síntesis de las composiciones de $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{PO}_4$ ($0 \leq x \leq 1$, en intervalos de 0.1), por CS se realizaron a través de una disolución, en cantidades estequiométricas de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, LiNO_3 , $\text{NH}_3\text{H}_2\text{PO}_4$ y $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ (reactivos analíticos, 99.9%) en agua destilada. La disolución se trasladó a una cápsula de porcelana para calentarse en parrilla a 65°C , con agitación constante hasta la formación de un precipitado. La cápsula se calentó de forma directa, por medio de un mechero Fisher para eliminar el agua y realizar la combustión sólida a 550°C , para obtener el producto final. La temperatura de cristalización de los sólidos, se realizó a 800°C por 16 h. La caracterización de los productos se efectuó por DRX de polvos, en un difractómetro modelo D8 ADVANCE marca Bruker con radiación $\lambda_{\text{Cu K}\alpha}$, filtro de Ni, un tamaño de paso 0.02 segundos con ángulo en 2θ y un tiempo de 0.6 segundos en un intervalo de 16 a 60 unidades en 2θ .

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los difractogramas de la serie de composiciones de $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{PO}_4$ ($0 \leq x \leq 1$, en intervalos de 0.1), Figura 2, muestran la formación de una fase pura, indexada bajo la fase del fosfolivino (ICDD LiCoPO_4 00-032-0552; LiNiPO_4 00-0320578) con grupo espacial $Pnma$. Las señales d_{hkl} , muestran un ligero desplazamiento resultado del ingreso de Ni^{2+} en la estructura del LiCoPO_4 , Tabla 2.

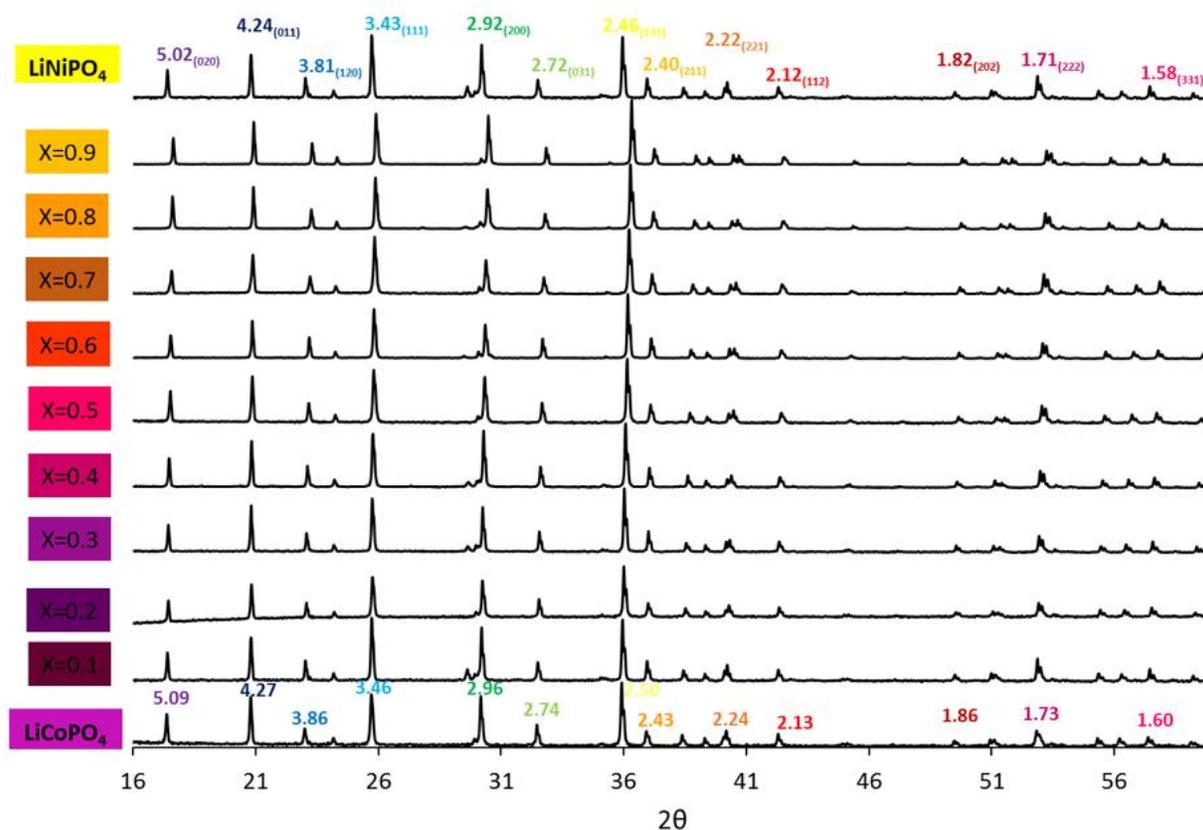


Figura 2. DRX de $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{PO}_4$ ($0 \leq x \leq 1$; intervalo 0.1).

Tabla 2. Distancias, d_{hkl} , e índices para $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{PO}_4$ ($0 \leq x \leq 1$; intervalo 0.1)

LiCoPO_4 $d_{(hkl)}$ (Å)	LiNiPO_4 $d_{(hkl)}$ (Å)	(h k l)
5.02	5.09	(020)
4.24	4.27	(011)
3.81	3.86	(120)
3.43	3.46	(111)
2.92	2.96	(200)
2.72	2.74	(031)
2.46	2.50	(131)
2.40	2.43	(211)
2.22	2.24	(221)
2.12	2.13	(112)
1.82	1.86	(202)
1.71	1.73	(222)
1.58	1.60	(331)

Los parámetros de red para la celda ortorrómbica a_0 y b_0 muestran variación debido al ingreso de Ni^{2+} en la estructural de LiCoPO_4 , a consecuencia de la sustitución por el Co^{2+} , en los sitios octaédricos, resultado de las diferencias de los radios iónicos [Ni^{2+} (69 pm); Co^{2+} (88.5 pm)]. Las cadenas de los octaedros, MO_6 , se encuentran localizados en los ejes x y y , por lo que sólo se modifican los parámetros a_0 y b_0 , mientras que el parámetro c_0 no se ve afectado debido a la disposición de los octaedros de LiO_6 , Tabla 3 (Örnek et al., 2015).

El tamaño de cristalito para $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{PO}_4$ ($0 \leq x \leq 1$; intervalo 0.1), se determinó con la fórmula de Scherrer (ecuación 1), Tabla 3.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Ecuación 1}$$

En donde:

D = es el tamaño promedio del cristal

K = es el factor de forma del cristal y su valor es de 1.0

λ = es la longitud de onda

β = es el ancho a media altura de la señal de difracción de la muestra

θ = es el ángulo de Bragg

Los resultados de este estudio, para la síntesis de $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{PO}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) se desarrollaron en forma detallada en intervalos de 0.1, por el método de combustión sólida. La disolución sólida mostró la formación de una fase pura en comparación con las síntesis por estado sólido (Wolfenstine y Allen, 2004) y sol-gel (Örnek et al., 2015). El método CS es sencillo, efectivo y asegura la posibilidad en la obtención de fases puras, evitando la formación de fases secundarias e indeseables, y la producción de nanopartículas. La síntesis por CS tiene la ventaja que se realiza en una etapa (disolución de los reactivos, calentamiento moderado y combustión), en comparación con la de estado sólido, en donde la formación de los fosfolivinos se realizó en dos etapas, a partir de los óxidos de los metales de transición, los cuales no reaccionan fácilmente, por lo que hay la necesidad de activarlos por molienda

y/o calentamiento como fue el caso en la obtención de la disolución sólida de $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{PO}_4$, para las composiciones X para 0.2, 0.5 y 0.8. Los resultados arrojaron una fase pura correspondiente a los fosfolivinos, mezclada, a la que se llamó fase secundaria, lo que en realidad es una mezcla de tres fases de NiO, Co_3O y Li_3PO_4 ; el trabajo se enfocó en la medición de las propiedades electroquímicas. Por lo que los resultados de caracterización por DRX, los difractogramas muestran ruido de fondo; no se aprecian adecuadamente las señales, y no se calcularon los parámetros de la celda. La reacción por estado sólido proporcionó tamaños de cristalito de orden micrométrico (Wolfenstine y Allen, 2004). La síntesis por CS es simple en comparación con la de sol-gel para los fosfolivinos ($\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{PO}_4$; con $X = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ y 1), los autores la presentan como una técnica sencilla, aún así lleva varias etapas desde la disolución y la obtención del precursor, para continuar con varias, de disolución, lavados, y secados, con el fin de obtener polvos finos del orden de los nanómetros. Los resultados mostraron la producción de una solución sólida para el intervalo de sus composiciones, conformada por una fase pura, con una impureza de Ni_3P (Örnek et al., 2015). Por lo que la síntesis por CS es un método alternativo, rápido y eficiente para la obtención de compuestos con estructura de fosfolivinos $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{PO}_4$, ya que no requiere de preparar precursores, atmósferas inertes, moliendas y tratamientos térmicos adicionales para la eliminación de impurezas; no hay formación de fases secundarias, y el tamaño del cristalito es del orden nanométrico.

Tabla 3. Parámetros de red a_0 , b_0 , c_0 para $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{PO}_4$ ($0 \leq X \leq 1$; intervalo 0.1)

Composición	Tamaño del cristalito (nm)	Parámetros de red (Å)		
		a_0	b_0	c_0
LiCoPO_4	80.13	10.191	5.917	4.693
$\text{LiNi}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{PO}_4$	81.15	10.182	5.908	4.692
$\text{LiNi}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{PO}_4$	84.32	10.164	5.896	4.692
$\text{LiNi}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{PO}_4$	91.64	10.147	5.887	4.691
$\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{PO}_4$	85.31	10.123	5.874	4.689
$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{PO}_4$	86.02	10.102	5.866	4.689
$\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{PO}_4$	86.27	10.090	5.859	4.688
$\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{PO}_4$	87.63	10.087	5.849	4.679
$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{PO}_4$	84.48	10.065	5.834	4.679
$\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4$	90.26	10.048	5.823	4.669
LiNiPO_4	63.42	10.024	5.846	4.670

CONCLUSIONES

La síntesis por combustión sólida, permitió la obtención de la disolución sólida de $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{PO}_4$ con $0 \leq X \leq 1$, en intervalos de 0.1. Por DRX se identificó una fase pura, lo que confirmó la sustitución de Ni^{2+} por Co^{2+} en la estructura del fosfolivino.

La modificación de los parámetros a_0 y b_0 confirman la sustitución de los cationes, ya que presentan una disminución en sus valores conforme ingresa Ni^{2+} al fosfolivino LiCoPO_4 .

REFERENCIAS

- Amine, K., Yasuda, H., Yamachi, M. (2000). Olivine LiCoPO_4 as 4.8 V electrode material for lithium batteries. *Electrochemical and Solid- State Letters*. 3: 179-179.
- Baneshi, J., Haghighi, M., Jodeiri, N., Abdollahifar, M., Ajamein, H. (2014). Urea-nitrate combustion synthesis of ZrO_2 and CeO_2 doped $\text{CuO/Al}_2\text{O}_3$ nanocatalyst used in steam reforming biomethanol for hydrogen production. *Ceramics International*. 40: 14177-14184.
- Boulineau, A., Gutel, T. (2015). Revealing electrochemically induced antisite defects in LiCoPO_4 : Evolution upon cycling. *American Chemical Society*. 27: 802-807.
- Casadio, F., Bezúr, A., Fiedler, I., Muir, K., Trad, T., Maccagnola, S. (2012). Pablo Picasso to Jasper Johns: a Raman study of cobalt-based synthetic inorganic pigments. *Journal of Raman Spectroscopy*. 43, 11: 1761-1768
- Corbeil, M., Charland, J., Moffatt, E. (2002). The characterization of cobalt violet pigments. *Studies in Conservation*. 47: 237-249.
- Devaraju, M., Rangappa, D., Honma, I. (2008). Controlled synthesis of plate-like LiCoPO_4 nanoparticles via supercritical method and their electrode property. *Electrochimica Acta*. 85: 548-553.
- El Jazouli, A., Tbib, B., Demourges, A., Gaudon, M. (2014). Structure and color of diphosphate pigments with square pyramid environment around chromophore ions (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}). *Dyes and Pigments*. 104: 67-74.
- Goñi, A., Lezama, L., Barberis, G., Pizarro, J., Arriortua, M., Rojo, T. (1996). Magnetic properties on the LiMPO_4 (M=Co, Ni) compounds. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 164: 251-255.
- Huang, H., Faulker, Barker, J., Saidi, M. (2009). Lithium metal phosphates, power and automotive applications. *Journal of Power Sources*. 189: 748-751.
- Köntje, M., Memm, M., Axmann, P., Wolhlfahrt-Mehres, M. (2014). Substituted transition metal phospho olivines $\text{LiMM}'\text{PO}_4$ (M=Mn, M'=Fe, Co, Mg): Optimisation routes for LiMnPO_4 . *Progress in Solid State Chemistry*. 1-12.
- Kurzweil, P., Brandt, K. (2009). Secondary batteries-lithium rechargeable systems. *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*. 1-26.
- Llusar, M., García, E., García, M., Gargori, C., Badenes, J., Monrós, G. (2015). Synthesis, stability and coloring properties of yellow-orange pigments based on Ni-doped karronite $(\text{Ni,Mg})\text{Ti}_2\text{O}_5$. *Journal of European Ceramic Society*. 35: 357-376.
- Llusar, M., Zielinska, A., Tena, M., Badenes, J., Monrós, G. (2010). Blue-violet ceramic pigments base on Co and $\text{Co}_{2-x}\text{Mg}_x\text{P}_2\text{O}_7$ diphosphates. *Journal of the European Ceramic Society*. 30: 1887-1896.
- Markevich, E., Sharabi, R., Haik, O., Borgel, V., Salitra, G., Aurbach, D., Semrau, G., Schemidt, M., Schall, N., Stinner, C. (2011). Raman spectroscopy of carbon-coated LiCoPO_4 and LiFePO_4 olivines. *Journal of Sources*. 196: 6433-6439.
- Meseguer, S., Tena, M., Gargori, C., Badenes, J., Llusar, M., Monrós, G. (2007). Structure and color of cobalt ceramic pigments from phosphates. *Ceramics International*. 33: 843-849.
- Minakshi, M., Singh, P., Appadoo, D., Martin, D. (2011). Synthesis and characterization of olivine LiNiPO_4 for aqueous rechargeable battery. *Electrochimica Acta*. 56: 4356-4360.
- Mukasyan, A., Rogachev, A., Thippa, J., Reddy, S. (2015). Combustion synthesis in nanostructured reactive systems. *Advanced Powder Technology*. 26: 954-976.

- Örnek, Ahmet., Bulut, E., Can, M. (2015) Influence of gradual substitution on lithium nickel phosphate nano-scale composites for voltaje applications. *Materials Characterization*. 106: 152-162.
- Ozutsumi, K., Taguchi, Y., Kawashim, T. (1995). Thermodynamics of formation of urea complex with manganese (II), nickel (II) and zinc (II) ions in N,N-dimethylformamide. *PubMed*. 42: 535-541.
- Pereira, D., Fraga, C., Caldas, V. (2015). Influence of fuel on morphology of LSM powders obtained by solution combustion synthesis. *Powder Technology*. 269: 481-487.
- Poovizhi, P., Selladurai, S. (2011). Study of pristine and carbon-coated LiCoPO₄ olivine material synthesized by modified sol-gel method. *Ionics*. 17: 13-19.
- Priya, S., Jyothsa, U., Praveen, P., Balakrishnan, A., Subramanian, K., Shantikumar, V., Nair, V., Sivakumar, N. (2013). Synthesis and characterization of electrophoretically deposited nanostructured LiCoPO₄ for rechargeable lithium ion batteries. *ISRN Nanotechnology*. 1-5.
- Vijayan, L., Cheruku, R., Govindaraj, G. (2014). Electrical, optical and magnetic investigations on LiNiPO₄ based olivines synthesized by solution combustion technique. *Materials Research Bulletin*. 50: 341-347.
- Wolfenstine, J., Allen, J. (2004). LiNiPO₄-LiCoPO₄ solid solutions as cathodes. *Journal of Power Sources*. 136:150-153.